

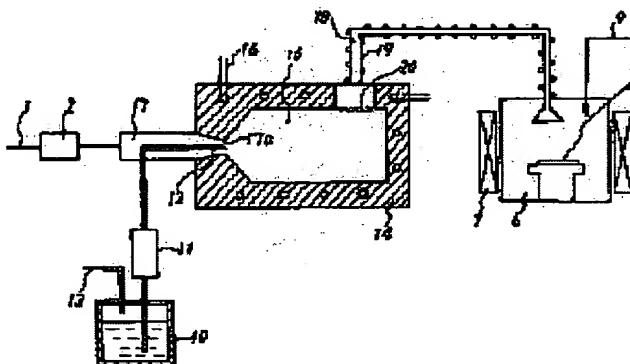
CVD DEVICE

Patent number: JP7094426
Publication date: 1995-04-07
Inventor: DOI NOBUAKI; TSUTAHARA KOUICHIROU; HIGAKI TAKASHI; MATSUI YASUTSUGU; YUKI AKIMASA; KAWAHARA TAKAAKI; UCHIKAWA HIDEFUSA; WATAI HISAO; MATSUNO SHIGERU; KINOUCHI SHINICHI
Applicant: RYODEN SEMICONDUCTOR SYST ENG; MITSUBISHI ELECTRIC CORP
Classification:
- **international:** **C23C16/448; C23C16/448;** (IPC1-7): H01L21/205; C23C16/50; H01L21/31
- **european:** C23C16/448H
Application number: JP19930238315 19930924
Priority number(s): JP19930238315 19930924

Report a data error here

Abstract of JP7094426

PURPOSE:To uniformly form a high-quality thin film by preventing the deposition and clogging of particles in a raw material container and pipeline and concentration graduation of a solution raw material while the solution raw material is vaporized and the thin film is formed. **CONSTITUTION:**A solution raw material is supplied in a liquid state from a raw material container 10 and the solution raw material is vaporized by jetting the solution raw material in a vaporizer after atomizing the raw material in a diluted gas flow at the front end of a nozzle 12. The vaporized gas is sent to a reaction chamber 6 for forming a thin film.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

English Translation-in-part of
Japanese Unexamined Patent Publication No. 94426/⁷⁻1995

[Abstract]

[Purpose] To uniformly form a high-quality thin film by preventing the deposition and clogging of particles in a source material container and pipeline and concentration graduation of a liquid source material while the liquid source material is vaporized and the thin film is formed.

[Constitution] A liquid source material is supplied in a liquid state from a source material container 10 and the liquid source material is vaporized by spraying the liquid source material in a vaporizer after atomizing the source material in a diluted gas flow at the front end of a nozzle 12. The vaporized gas is transferred to a reaction chamber 6 for forming a thin film.

(Column 5, line 30 to Column 6 line 46)

[Example]

Example 1

Hereinafter, an example of the present invention is explained by referring to drawings. The explanation of the art which overlaps that of the prior art is abbreviated accordingly. Fig. 1 is a schematic view showing an arrangement of a CVD apparatus according to Example 1 of the present invention. In Fig. 1, parts shown in numerals 1, 2, 6 to 9 are the same parts as that of a conventional apparatus. Numeral 10 is a source material container 10, 11 is a liquid source material supplying unit including such as a measuring pump and a mass flow controller, 12 is a nozzle with its distal end cut

crosswise for atomizing the supplied liquid source material with its distal end cut crosswise, 13 is a pressure feed gas pipe for transferring pressure feed gas to the source material container 10 and 14 is a vaporizer for vaporizing the liquid source material inside thereof. Numeral 15 is vaporizing space, 16 is a heater for heating the vaporizer 14 to a predetermined temperature by an output of a temperature detecting sensor (not shown) and 17 is a tapered narrow pipe provided on the periphery of the nozzle 12 which serves as a flow path of diluted gas supplied by the diluted gas supplying unit 2 for introducing into the vaporizing space within the vaporizer 14. The tapered narrow pipe is provided such that the distal end of the nozzle 12 being an exhaust for the vaporizer 14 is positioned at a narrow portion 17a at which a flow rate of the diluted gas is the maximum. Numeral 18 is a source material gas transport pipe which is positioned in a substantially perpendicular direction relative to the nozzle 12 and transports the vaporized source material gas to the reaction chamber 6, 19 is a thermal heater to keep the temperature of the source material gas transport pipe 18 at a predetermined level and 20 is a filter such as a metallic mesh provided at an exit for the source gas flowing from the vaporizing space 15 of the vaporizer 14 to the source material gas transport pipe 18.

The operation of the apparatus will now be described. After heating the vaporizer 14 to a predetermined temperature of approximately 200°C by the heater 16, a predetermined amount of the diluted gas is supplied to the vaporizing space 15 of the vaporizer 14 through the tapered narrow pipe 17 from the diluted gas supplier 2. The source material container 10 is supplied with the pressure feed

gas for heating through the pressure feed gas pipe 13, and the liquid source material is transferred to the nozzle 12 at a certain rate by the liquid source material supplying unit 11. The distal end of the nozzle 12 is positioned at the narrow portion 17a of the tapered narrow pipe 17 as an entrance to the vaporizing space 15, and the flow rate is the maximum at the part. In consequence, the supplied liquid source material is sprayed by atomizing through the ambient high speed diluted gas flow at the distal end of the nozzle 12 and is instantly vaporized by hitting a wide area of the inside wall of the heated vaporizer 14. Since the diluted gas flows on the surface of the vaporizing liquid source material with high speed, vaporization and mixture (of the vaporized gas and diluted gas) is accelerated by scavenging effect. It should be noted that the distal end of the nozzle 12 is cut crosswise such that the liquid source material is efficiently atomized by an edge of the distal end of the nozzle 12. Furthermore, since the nozzle 12 and source material gas transport pipe 18 are positioned in the perpendicular direction, the liquid source material atomized by the nozzle 12 is readily hit to the inside wall of the vaporizer 13.

The vaporized gas and diluted gas are transferred to source material gas transport pipe 18 through the filter 20 at which they are further mixed, and are introduced in the reaction chamber 6. The vaporized gas and diluted gas then form a thin film on a surface of the substrate 8 by CVD reaction. Microparticles of the liquid source material which was not sufficiently vaporized in the vaporizing space 15 or solidified particles are re-vaporized or trapped at the filter 20, thereby a liquid component or particle component is not transferred to

the reaction chamber 6. The filter 20 are arranged in a detachable manner such that it is readily replaced and cleaned in the case it is clogged. Furthermore, the source material gas transport pipe 18 is retained heat by the thermal heater 19 to prevent re-condensation of the vaporized gas.

When the film forming operation is completed, a heater 16 is stopped to cool down the vaporizer 14 while the diluted gas is flowing, and then the supply of the diluted gas is stopped. Through this operation, solidification or transmutation of the small amount of the liquid source material remaining within the nozzle 12 is prevented. In the case the inner surface of the pipe such as the nozzle 12 is treated with such as fluorocarbon resin treatment, the liquid source material smoothly returns to the source material container 10. Furthermore, the wall of the vaporizer may be formed from metal with high heat conductivity such as aluminum, and the inner wall may be inactivated by performing alumina treatment, glass coating or inserting quartz pipe for the purpose of obtaining a uniform temperature distribution in the vaporizer 14.

特開平7-94426

(43) 公開日 平成7年(1995)4月7日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 L 21/205

C 2 3 C 16/50

H 0 1 L 21/31

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/ 31

B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平5-238315

(22) 出願日

平成5年(1993)9月24日

(71) 出願人

591036505

菱電セミコンダクタシステムエンジニアリ
ング株式会社

兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地

(71) 出願人

000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者

土井 伸昭

伊丹市瑞原四丁目1番地 菱電セミコンダ
クタシステムエンジニアリング株式会社内

(74) 代理人

弁理士 高田 守

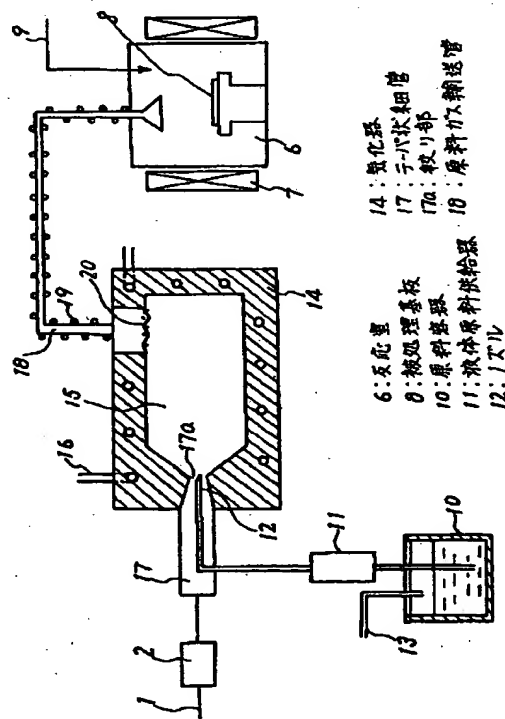
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CVD装置

(57) 【要約】

【目的】 液体原料用CVD装置において、溶液原料の気化および成膜中の、原料容器10内および配管系の粒子析出、詰まりおよび溶液原料の濃度変化を防止して均一で良質な薄膜を形成する。

【構成】 原料容器10から液体原料を液体状態で供給し、ノズル12先端で、希釈ガス流により微粒化させて気化器内に噴出させて気化させ、この気化ガスを反応室6へ送って成膜する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 希釈ガスを用いて液体原料を気化させた気化ガスを、反応室に供給して被処理基板上に成膜するCVD装置において、上記液体原料を入れる原料容器と、この原料容器からの液体原料を取り出す液体原料供給器と、この液体原料供給器からの液体原料と上記希釈ガスとの供給を受けて、上記液体原料を微粒化して噴出する手段と、この微粒化した液体原料を気化させる気化器とを備えたことを特徴とするCVD装置。

【請求項2】 液体原料供給器から送られる液体原料をノズルによって気化器に供給し、上記ノズルの外周に希釈ガスの流路を設け、該流路の絞り部に上記ノズルの先端を位置させたことを特徴とする請求項1記載のCVD装置。

【請求項3】 液体原料供給器から気化器へ供給する配管と原料容器とをつなぐ、開閉弁を備えたバイパス管路を設けたことを特徴とする請求項1または2記載のCVD装置。

【請求項4】 減圧されたリターンタンクを備え、液体原料供給器から気化器へ供給する配管と上記リターンタンクとを、開閉弁を備えた排出管でつないだことを特徴とする請求項1または2記載のCVD装置。

【請求項5】 複数種の液体原料を個別に収納する複数の原料容器を備えたことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のCVD装置。

【請求項6】 液体原料を構成する溶液を気化器へ噴出する噴出口およびその周辺配管を、成膜後に、溶媒供給管および溶媒タンクによって溶媒を供給して洗浄し、その後、上記溶媒を廃棄する手段を備えたことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のCVD装置。

【請求項7】 気化器へ供給する希釈ガス流路に、液体原料を構成する溶液の溶媒蒸気を供給する手段を備えたことを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載のCVD装置。

【請求項8】 気化器と反応室とをそれぞれの内部空間が直接連通する連続構成としたことを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載のCVD装置。

【請求項9】 原料容器または該原料容器から気化器への配管、または気化された原料ガスの流路に、発光素子と光検出器とを有する原料性状分析手段を備えたことを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載のCVD装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、化学気相堆積 Chemical Vapor Deposition (以下、CVDと称す) 法によって各種の薄膜を形成するCVD装置に関し、特に液体原料用CVD装置に関するものである。

【0002】

2

【従来の技術】 近年、半導体デバイスの高密度集積化は急速に進んでおり、半導体メモリー、例えばダイナミックランダムアクセスメモリー (以下、DRAMと称す) については、デバイスの高速化、低消費電力化、および低コスト化等の目的のため、3年間でビット数が4倍という急激なペースで、集積度が向上している。しかしながら、DRAMの構成要素であるキャパシタは、集積度が向上しても一定の容量を保持しなければならないため、キャパシタ材料の膜厚を薄くする必要がある。そのため、従来主に用いられていたシリコン酸化膜 (SiO₂膜) では薄膜化の限界が生じ、それに代わる誘電率の高いキャパシタ材料が求められるようになった。

【0003】 このようなキャパシタ材料に要求される性能としては、高誘電率を有する薄膜であること、及びリーク電流が小さいことが最も重要である。一般的にSiO₂膜算膜厚で1nm以下、及び、1.65V印加時のリーク電流密度で10⁻⁸A/cm²オーダ以下が望ましいとされている。このような観点から、酸化タンタル、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT)、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛 (PLZT)、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の酸化物系誘電体膜が各種成膜法を用いて検討されている。

【0004】 一般に、段差のあるDRAMのキャパシタ用電極上に薄膜として誘電体膜を形成するには、複雑な形状の物体への付き周り性が良好なCVD法を用いるのが、プロセス上有利である。しかし、高誘電率を有しリーク電流の小さい上記酸化物系誘電体膜を成膜する際のCVD原料として多用されているβ-ジケトン系のジビバロイルメタン (DPM) 化合物の加熱による気化特性は良好でないという問題があった。

【0005】 このため、最近、特願平4-252836号「酸化物系誘電体薄膜用CVD原料」に示すように、従来の固体原料であるβ-ジケトン系のDPM化合物等の有機金属化合物をテトラヒドロフラン (THF) という有機溶剤に溶解して溶液化することによって、気化性を飛躍的に向上させたCVD原料が開発された。

【0006】 図9は従来の最も一般的な液体原料用CVD装置の構造の概略を示す模式図である。このような装置の詳細は、例えば化学工学編、CVDハンドブック226、227頁 (1991年、朝倉書店発行) などに記載されている。図において、1はアルゴンなど希釈ガスを供給する希釈ガス管、2は希釈ガス供給器、3は原料容器兼気化器となるバブラー、4はバブラー3を加熱するヒータ、5は原料ガス輸送管、6は反応室、7は加熱機構、8はシリコンウエハ等の被処理基板 (以下、基板と称す)、9は反応ガス輸送管である。

【0007】 次に動作について説明する。ヒータ4により液体原料の入ったバブラー3が所定温度に加熱され、希釈ガス供給器2により希釈ガスが液体原料中へ供給されると、バブラー3内の液体原料中でバブリングするこ

とにより、液体原料の一部が気化し、所定温度における飽和蒸気圧に相当する原料ガスが希釈ガスとともに、原料ガス輸送管5を通じて反応室6へ供給される。反応室6へ供給された原料ガスは、予め加熱された基板8表面近傍で、反応ガス輸送管9から反応室6に供給された酸素等の酸化材と反応することによって、基板8上に薄膜を堆積する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の液体原料用CVD装置は、上記のように構成されているため、近年開発された有機金属化合物を溶液化したCVD原料を用いた場合、固体原料を有機溶剤THFにより溶液化した原料であるため、バブラー3において、加熱およびバブリングにより起こる原料の気化は、有機溶剤の気化が主体となる。このため、溶液原料の濃度が経時的に増大してしまい、気化状態もそれに伴って変化するために、形成される薄膜の組成ずれ等の不均質性が増し、キャパシタ用の誘電体膜としてはリーク電流が増大するものであった。また、成膜中における溶液原料の経時変化によって、バブラー3内の壁面および原料ガス輸送管5内壁に、粉状の析出物が生成したり、詰まりを生じたりするという問題点があった。

【0009】このように問題となる現象は、上記のようなCVD原料の場合だけでなく、蒸気圧の異なる2種以上の材料からなる液体原料である場合にも同様に生じる。また、単一の液体原料であっても、バブラー3内で長時間加熱、保温されることになるため、液体原料ガスが次第に分解したり変質したりするという問題点があった。

【0010】この発明は、上記のような問題点を解消するためになされたものであって、液体原料の気化および成膜中における、液体原料の溶液濃度の変化、およびその他の変質や劣化を防止して、原料容器内や配管内の粒子析出や詰まりを防止するとともに、組成ずれの無い、均一で良質な薄膜が形成できる液体原料用CVD装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明の請求項1に係るCVD装置は、液体原料を入れる原料容器と、この原料容器からの液体原料を取り出す液体原料供給器と、この液体原料供給器からの液体原料と希釈ガスとの供給を受けて、上記液体原料を微粒化して噴出する手段と、この微粒化した液体原料を気化させる気化器とを備えたものである。

【0012】この発明の請求項2に係るCVD装置は、液体原料供給器から送られる液体原料をノズルによって気化器に供給し、上記ノズルの外周に希釈ガスの流路を設け、該流路の絞り部に上記ノズルの先端を位置させたものである。

【0013】この発明の請求項3に係るCVD装置は、

液体原料を供給器から気化器へ供給する配管と原料容器とをつなぐ、開閉弁を備えたバイパス管路を設けたものである。

【0014】この発明の請求項4に係るCVD装置は、減圧されたリターンタンクを備え、液体原料供給器から気化器へ供給する配管と上記リターンタンクとを、開閉弁を備えた排出管でつないだものである。

【0015】この発明の請求項5に係るCVD装置は、複数種の液体原料を個別に収納する複数の原料容器を備えたものである。

【0016】この発明の請求項6に係るCVD装置は、液体原料を構成する溶液を気化器へ噴出する噴出口、およびその周辺配管を、成膜後に、溶媒供給管および溶媒タンクによって溶媒を供給して洗浄し、その後、上記溶媒を廃棄する手段を備えたものである。

【0017】この発明の請求項7に係るCVD装置は、気化器へ供給する希釈ガス流路に、液体原料を構成する溶液の溶媒蒸気を供給する手段を備えたものである。

【0018】この発明の請求項8に係るCVD装置は、気化器と反応室とをそれぞれ内部空間が直接連通する連続構成としたものである。

【0019】この発明の請求項9に係るCVD装置は、原料容器または該原料容器から気化器への配管、または気化された原料ガスの流路に、発光素子と光検出器とを有する原料性状分析手段を備えたものである。

【0020】

【作用】この発明におけるCVD装置は、原料容器と気化器とを別構成とし、液体原料供給器により必要な量だけ液体状態で気化器へ供給され、そこで気化する。このため原料容器内で気化させてガス状態で供給していた従来の装置のように、液体原料が変質したり劣化したりすることが無く、濃度も一定に保たれる。このため、原料容器内や配管系における粒子析出や詰まりが防止され、組成ずれの無い均一で良質な薄膜が形成できる。また液体原料を気化器へ供給する際、希釈ガスを用いて、微粒化して噴出させるため、霧状になった液体原料は加熱され気化器内で容易に気化されるとともに希釈ガスとも混合される。このように、気化残渣の少ない効率の良い気化が気化器内で可能となる。

【0021】また、液体原料をノズルによって気化器へ供給し、ノズルの外周に希釈ガスの流路を設け、該流路の絞り部にノズルの先端を位置させる。すなわち供給される希釈ガスの流速が最大となる上記絞り部で、希釈ガスに囲まれる状態でノズルの先端から液体原料が供給される。このため液体原料は周囲の希釈ガスにより、効率よく微粒化されて気化器内に噴出する。

【0022】また、液体原料供給器から気化器へ供給する配管と原料容器とをつなぐ、開閉弁を備えたバイパス管路を設ける。これにより成膜後に、気化器への噴出口およびその周辺配管に残った液体原料は原料容器に戻る

ため、噴出口や細管内で固化したり詰まりを生じることはない。

【0023】また、減圧されたリターンタンクを備え、戻り原料を原料容器ではなく排出管によりリターンタンクに戻すようにしたため、戻り原料に変質がある場合でも原料容器内の液体原料に影響を与えない。

【0024】また、複数種の液体原料を個別に収納する複数の原料容器を備えたことにより、蒸気圧の異なる複数種の液体から成る混合原料であっても、それぞれ違う原料容器から別々に供給量を制御して供給することができ、原料容器内の液体原料の変質もなく、制御性良く均一な薄膜が形成できる。

【0025】また、成膜後に溶媒を供給して気化器への噴出およびその周辺配管を洗浄し、その後溶媒を廃棄する手段を備えたことによって、残留した液体原料は溶媒によって押し流され、上記噴出口や周辺配管で固化したり詰まりを生じさせない。

【0026】また、希釈ガス流に溶媒蒸気を付加させることによって、気化器への噴出口付近に付着した気化残渣等を溶媒蒸気で溶かして、析出固化するのを防止する。

【0027】また、気化器と反応室とをそれぞれの内部空間が連通する連続構成にすると、気化器と反応室とをつなぐ配管やその加熱ヒータ等が省略でき装置が簡略化できる。

【0028】また、発光素子と光検出器とを有する原料性状分析手段により、液体原料や気化された原料ガスの変質の有無や、濃度変化を確認しながら成膜が行える。

【0029】

【実施例】実施例 1. 次にこの発明による一実施例を図について説明する。なお、従来の技術と重複する箇所は適宜その説明を省略する。図 1 は、この発明の実施例 1 による CVD 装置の構造の概略を示す模式図である。図において、1、2、6~9 は従来のものと同じもの、10 は原料容器、11 は計量ポンプやマスフローコントローラ等からなる液体原料供給器、12 は供給された液体原料を微粒化するための、先端部が斜めにカットされたノズル、13 は原料容器 10 に圧送ガスを送る圧送ガス管、14 は液体原料をその中で気化する気化器である。15 は気化器 14 内の気化空間、16 は温度検出センサー（図示せず）の出力により気化器 14 を一定温度に加熱する加熱ヒータ、17 はノズル 12 の外周に設けられ、希釈ガス供給器 2 から供給された希釈ガスを気化器 14 内の気化空間 15 に導入する希釈ガスの流路としてのテーパ状細管で、希釈ガスの流速が最大となる絞り部 17a に気化器 14 への噴出口となるノズル 12 の先端が位置するように構成される。18 は、ノズル 12 とほぼ垂直方向に配置され、気化された原料ガスを反応室 6 に輸送する原料ガス輸送管、19 は原料ガス輸送管 18 を所定温度に保温する保温用ヒータ、20 は気化器 14

の気化空間 15 から原料ガス輸送管 18 へ通じる原料ガスの出口に設置された金属メッシュ等のフィルターである。

【0030】次に動作について説明する。加熱ヒータ 16 により気化器 14 を 200℃程度の所定温度に加熱した後、希釈ガス供給器 2 から所定量の希釈ガスを、テーパ状細管 17 を通じて気化器 14 の気化空間 15 に供給する。原料容器 10 には圧送ガス管 13 を通じて加熱のため圧送ガスを供給し、液体原料は、液体原料供給器 11 により一定速度でノズル 12 に送られる。ノズル 12 の先端は、気化空間 15 への入口となるテーパ状細管 17 の絞り部 17a に位置し、その部分で希釈ガスの流速が最大となる。このため供給された液体原料は、ノズル 12 の先端で周囲の高速希釈ガス流によって微粒化して噴出され、加熱された気化器 14 の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。気化時の液体原料の表面を希釈ガスが高速で流れるため、掃気効果により気化と混合（気化ガスと希釈ガス）は加速される。なお、ノズル 12 の先端は斜めにカットされており、液体原料はノズル 12 先端のエッジ部で効率よく微粒化される。また、ノズル 12 と原料ガス輸送管 18 とは垂直方向に配置されているため、ノズル 12 で微粒化された液体原料は気化器 13 の内壁に衝突し易いものである。

【0031】次に、気化ガスと希釈ガスとは、フィルター 20 を介して原料ガス輸送管 18 に送られ、その中で更に混合が促進されて反応室 6 に導入され、CVD 反応により基板 8 表面に薄膜を形成する。ところで、気化空間 15 で十分気化しなかった液体原料の微粒子や固化した粒子は、フィルター 20 で再蒸発したりトラップされたりするため、液状や粒子状の成分が反応室 6 へ搬送されることはない。また、フィルター 20 は脱着容易に構成し、詰まった場合には速やかに取り替え、清掃を可能にしておく。更に、原料ガス輸送管 18 は、保温用ヒータ 19 により保温され、気化ガスの再凝縮が防止される。

【0032】次に、成膜作業が終了した後、希釈ガスを流通したまま加熱ヒータ 16 を停止して気化器 14 を十分冷却し、その後希釈ガスの供給を停止する。これによりノズル 12 内にわずかに残存する液体原料の固化、変質を防止することができる。またノズル 12 等の配管内部がフッ素樹脂処理等、表面処理が施されていると、液体原料の原料容器 10 への戻りがスムーズに行える。さらに、気化器 14 の温度分布を均一にするために、器壁をアルミニウム等の熱伝導率の大きな金属材料で構成し、内壁をアルミナ処理やガラスコートしたり、石英管をはめ込む等して不活性化しておくとも良い。

【0033】以上詳細に説明したように、上記実施例による液体原料用 CVD 装置では、原料容器 10 と気化器 14 とを別に構成し、液体原料を成膜に必要な量だけ加熱せずに液体状態で気化器 14 に供給し、微粒化して、

加熱された気化器14内の壁面で瞬時に気化させるものである。このため原料容器10内の液体原料は変質したり劣化することなく、濃度も一定に保たれるため、原料容器10内や配管系における粒子析出や詰まりが防止され、組成ずれのない均一で良質な薄膜を形成することができる。このような効果は、特に液体原料が、固体材料を有機溶剤で溶かした溶液である場合に顕著に表れる。また、液体原料を気化器14に供給するノズル12の外周に希釈ガスの流路となるテーパ状細管17を設け、その絞り部17aにノズル12の先端を配設するようにしたため、ノズル12先端から供給される液体原料は、周囲の希釈ガス流により微粒化して噴出されて、気化器14内で効率良く気化され、気化残渣も少ない。

【0034】なお、上記実施例では、気化器14を加熱した後希釈ガスを流通させたが、加熱開始時にも希釈ガスを流通させてノズル12の温度上昇を抑制することによって、ノズル12内に残存している液体原料の固化や変質を一層防止することができる。

【0035】また、上記実施例では、ノズル12から供給される液体原料は、周囲の高速希釈ガス流により微粒化して噴出し、気化器14の壁面で気化したが、ノズル12の径を十分に細くすれば、液体原料はノズル12先端でより細かい微粒子となり、気化器14壁面に衝突する前に気化空間15で瞬時に気化する。また、希釈ガス流を比較的低速で供給すると、ノズル12先端から噴出される液体原料は比較的大きな液滴状となるが、希釈ガス流の掃気効果により速やかに気化するものである。

【0036】実施例2。次に、この発明の実施例2によるCVD装置について、図2を用いて説明する。これは、原料容器10とノズル12をつなぐ配管に、開閉弁としての開閉バルブ22aを備えたバイパス管路21aを設けたものである。開閉バルブ22aは外部の電気信号によって駆動され、成膜時には開閉バルブ22aを閉止して、原料容器10内の液体原料を液体原料供給器11により供給し、成膜が終了すると、液体原料供給器11を停止すると共に開閉バルブ22aを開放する。これにより、ノズル12内の液体原料はバイパス管路21aを通じて原料容器10に戻るため、ノズル12の細管内や先端で加熱されたり、固化して詰まりを生じることはない。複数枚の基板を連続して処理する場合には、液体原料の上記供給動作を繰り返し行う。また、バイパス管路21aの配管内部にフッ素樹脂処理等の表面処理を施すと、液体原料の原料容器への戻りをスムーズに行える。

【0037】実施例3。上記実施例2では、液体原料をバイパス管路21aを介して原料容器10に戻すようにしたが、戻り原料を別のタンクに戻す場合について、図3を用いて説明する。図3に示すこの発明の実施例3によるCVD装置では、真空ポンプ等の減圧装置24により予め減圧されたリターンタンク23とノズル12と

を、開閉弁としての開閉バルブ22bを備えた排出管21bによりつないで構成される。成膜が終了すると、液体原料供給器11を停止すると共に、液体原料供給器11および減圧装置24側のバルブ25、26を閉止して、排出管21b側のバルブ22bを開放する。これによりノズル12内の液体原料は、減圧されたリターンタンク23に吸収される。これにより上記実施例2と同様の効果を得るとともに、戻り原料に何らかの変質がある場合でも、原料容器10内の液体原料に影響することなく次の成膜工程が行える。

【0038】実施例4。次に、この発明の実施例4によるCVD装置について、図4を用いて説明する。図に示すように、それぞれ別々の液体原料供給器11a、11bを持つ二つの原料容器10a、10bから二種類の液体原料がノズル12を介して気化器14に供給され気化する。このため蒸気圧の異なる二種の液体原料であっても、それぞれ供給量を別々に制御できるため、均一性の良い膜が形成できる。なお、ノズル12に接続される原料容器10は、三個以上でも、もちろん良いものである。

【0039】実施例5。次に、この発明の実施例5によるCVD装置について、図5を用いて説明する。図において、27はノズル12のホルダー（以下、ノズルホルダーと称す）、28は気化器14からの熱を遮断する断熱材で、気化器14からノズル12への熱伝導を小さくしてノズル12の加熱を防止する。さらに、ノズル12へは溶媒タンク29がバルブを備えた溶媒供給器30で接続され、この溶媒タンク29は原料容器10と同様に、圧送ガス管13が接続されて加圧される。

【0040】このようなCVD装置を使用し、原料容器10内には $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ をTHFに溶かした溶液原料、溶媒タンク29内には、その溶媒であるTHFをそれぞれ収納し、希釈ガスとして N_2 ガスを用いて SrTiO_3 膜を形成する場合について以下に示す。通常の成膜時には、溶媒タンク29側のバルブは閉止され、溶液原料は、原料容器10から液体原料供給器11を経て、ノズル12から気化器14へ供給される。この時溶液原料は、ノズル12の周囲の N_2 ガス流により微粒化され気化器14内で気化する。

【0041】成膜が終了すると、液体原料供給器11を停止した後、溶媒供給管30のバルブを開放して溶媒タンク29内のTHFをノズル12へ供給する。このように成膜後に溶媒を流通させることにより、長時間放置すると変質、固化し、ノズル12の詰まりを発生させる危険性のある原料溶液をノズル12から押し流し、さらに気化器14内も洗い流し、気化残渣や析出物を除去することができる。供給された溶媒は洗い流した不純物等と共に分岐された原料ガス輸送管18等から外部へ廃棄され、反応室を汚染しない様配慮されたものである。この後溶媒供給管30の管路のバルブを閉止してCVD装置

を停止させる。

【0042】実施例6。次に、この発明の実施例6によるCVD装置について、図6を用いて説明する。図に示す様に、希釈ガス供給器2からノズル12に接続する希釈ガスの流路に、溶媒蒸気を付加するためのバブラー31を設ける。また、ノズル12の先端開口部にはフッ素樹脂処理が施されているものとする。

【0043】例えば、 SrTiO_3 膜を形成するために、 Sr(DPM)_2 をTHFで溶かした溶液原料および N_2 希釈ガスを用いる。溶液原料はノズル12先端で微粒化されて噴出するが、ノズル12の先端開口部にはフッ素樹脂処理が施されているため、溶液との表面張力が低下して、溶液原料のノズル12開口部周辺へのしみ出しが抑制される。さらに、バブラー31によりバブラー内部のTHFがTHF蒸気となり N_2 希釈ガスに付加されるので、ノズル12開口部周辺に付着した Sr(DPM)_2 がTHF蒸気に溶けて、析出固化するのが防止される。

【0044】実施例7。次に、この発明の実施例7によるCVD装置について、図7を用いて説明する。図に示すように気化器14と反応室6とがそれぞれの内部空間が直接連通する連続構成とされているため、気化器14から反応室6への原料ガス輸送管18が不要で、原料ガス輸送管18の温度制御の必要もなくなり装置が簡略化できるとともに、配管内での液体原料固化物の付着等の問題もなくなる。

【0045】実施例8。次に、この発明の実施例8によるCVD装置について、図8を用いて説明する。図に示す様に、発光素子としての赤外光(IR)等の光源32および分光器等の光検出器33を備えた原料性状分析手段としての液体セル34がノズル12と液体原料供給器11との間の配管部に設けられたものである。

【0046】成膜時、液体セル34を通過する液体原料をIR光源32と光検出器33により赤外吸収分光が行われ、その吸収スペクトルの形状および吸収量から液体原料の変質の有無や溶液濃度を確認しながら均質な成膜を行える。なお、液体セル34を配管部に設置することに限るのではなく、例えば原料容器10に窓を設ける等、同様な構成がとれる箇所に設置するか、あるいは、気化ガス流路にガスセルを設置して分析手段としても同一効果がある。

【0047】また、原料性状分析手段は赤外吸収分光による方法に限るのではなく、原料や異物に特有な光吸収や蛍光を利用できる。更に、溶液や気化ガス中に気泡や固体粒子が混入する場合には、光軸に垂直な方向から光の散乱を計測することにより、これらの気泡や固定粒子を検出することができる。

【0048】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、CVD装置において原料容器と気化器とを別構成にし、液体

原料を必要な量だけ液体状態で気化器へ供給し、そこで希釈ガスにより微粒化して噴出させて気化する。これにより、液体原料が変質したり劣化することが無く、濃度も一定に保たれるため、原料容器内や配管系における粒子析出や詰まりが防止され、組成ずれの無い均一で良質な薄膜が形成できる。

【0049】また、液体原料をノズルによって気化器へ供給し、ノズルの外周に希釈ガスの流路を設け、該流路の絞り部にノズルの先端を位置させたため、液体原料は周囲の希釈ガス流により、効率良く微粒化して気化器内に噴出され、気化残渣の少ない良好な気化が行える。

【0050】また、バイパス管を備えて残留した液体原料を戻すようにしたため、気化器への噴出口や配管内での原料の固化や詰まりを防止する。

【0051】さらに、液体原料をリターンタンクに戻すようにしたため、戻り原料に変質を生じても原料容器内の液体原料に影響を与えない。

【0052】また、複数の原料容器から液体原料を供給できるようにしたので、液体原料が、蒸気圧の異なる複数種の液体から成るものであっても、均一で良質な薄膜が形成できる。

【0053】また、成膜後に溶媒を供給して気化器への噴出口および周辺配管を洗浄するようにしたので、残留した液体原料は溶媒に流され、固化や詰まりを防止する。

【0054】また、希釈ガス流に溶媒蒸気を付加するようにしたので、気化器への噴出口付近に付着した気化残渣を溶かして析出固化するのを防止する。

【0055】また、気化器と反応室を連続構成としたので、装置を簡略化できる。

【0056】また、原料性状分析手段を設けたので原料の変質の有無や濃度変化等を確認しながら制御性の良好な成膜が行える。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例1によるCVD装置の構造を示す模式図である。

【図2】この発明の実施例2によるCVD装置の構造を示す模式図である。

【図3】この発明の実施例3によるCVD装置の構造を示す模式図である。

【図4】この発明の実施例4によるCVD装置の構造を示す断面図である。

【図5】この発明の実施例5によるCVD装置の構造を示す断面図である。

【図6】この発明の実施例6によるCVD装置の構造を示す断面図である。

【図7】この発明の実施例7によるCVD装置の構造を示す断面図である。

【図8】この発明の実施例8によるCVD装置の構造を示す断面図である。

11

12

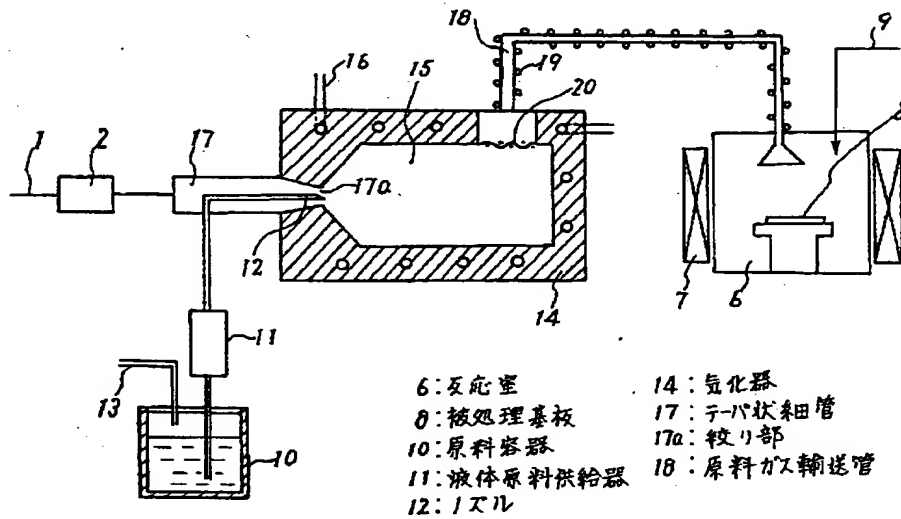
【図9】従来のCVD装置の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

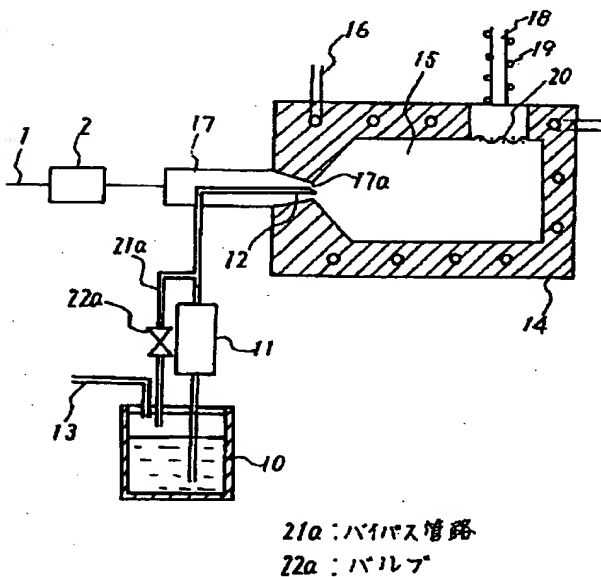
- 6 反応室
 8 被処理基板
 10、10a、10b 原料容器
 11、11a、11b 液体原料供給器
 12 ノズル
 14 気化器
 17 希釈ガス流路としてのテーバ状細管
 17a 絞り部
 18 原料ガスの流路としての原料ガス輸送管

- 21a バイパス管路
 21b 排出管
 22a、22b 開閉弁としてのバルブ
 23 リターンタンク
 29 溶媒タンク
 30 溶媒供給管
 31 溶媒蒸気を供給するバブラー
 32 発光素子としてのIR光源
 33 光検出器
 10 34 原料性状分析手段となる液体セル

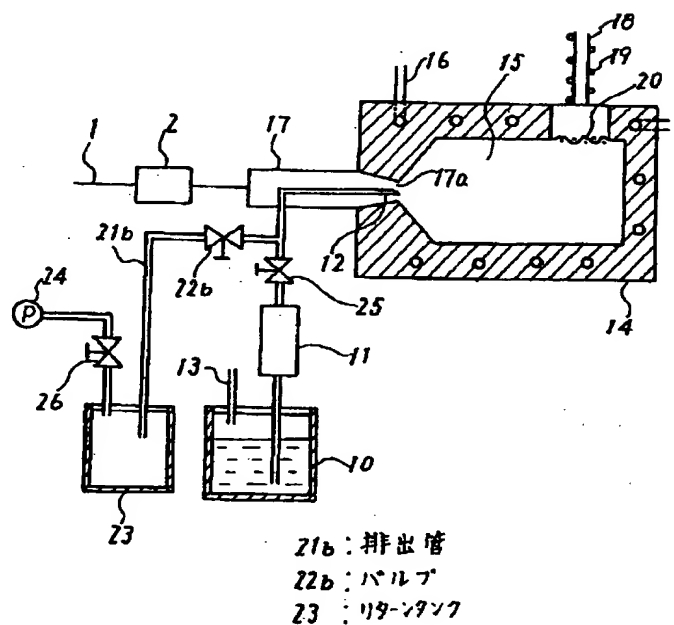
【図1】



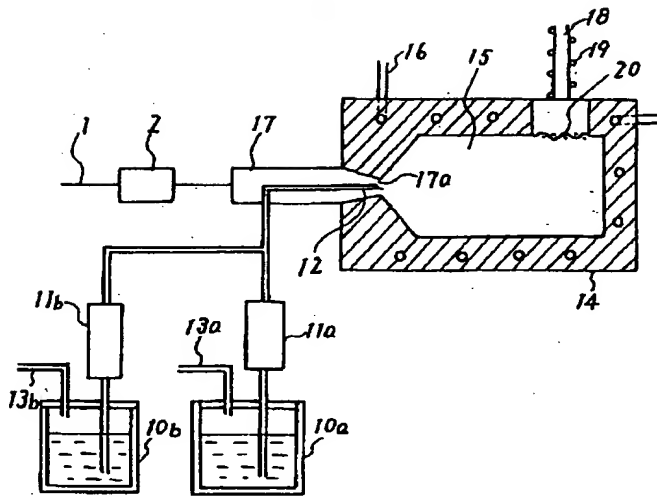
【図2】



【図3】

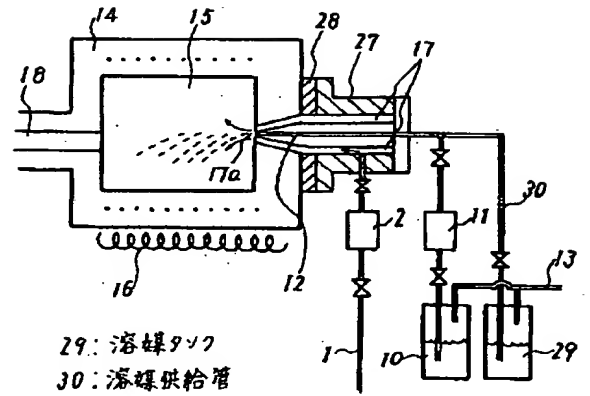


【図4】



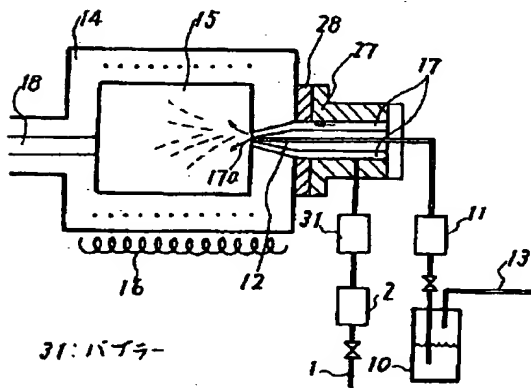
10a, 10b: 原料容器
11a, 11b: 液体原料供給器

【図5】



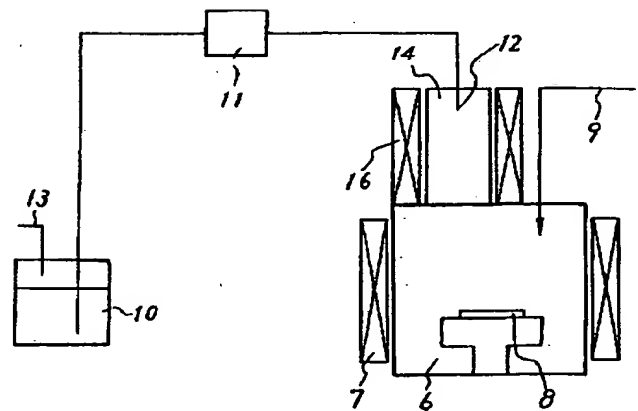
29: 溶媒バルブ
30: 溶媒供給管

【図6】

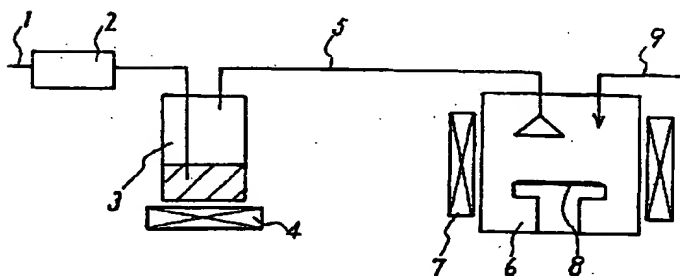


31: バッテリ

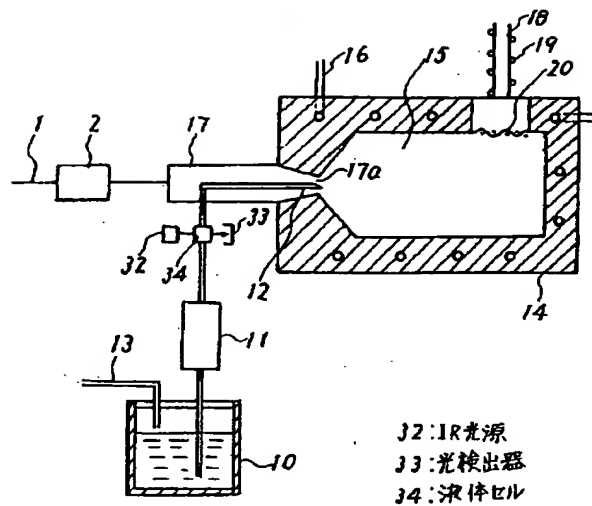
【図7】



【図9】



【図8】



フロントページの続き

- (72)発明者 葛原 晃一郎
伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会
社北伊丹製作所内
- (72)発明者 檜垣 孝志
伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会
社ユー・エル・エス・アイ開発研究所内
- (72)発明者 松井 安次
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社中央研究所内
- (72)発明者 結城 昭正
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社中央研究所内

- (72)発明者 川原 孝昭
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社中央研究所内
- (72)発明者 内川 英興
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社材料デバイス研究所内
- (72)発明者 渡井 久男
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社材料デバイス研究所内
- (72)発明者 松野 繁
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社材料デバイス研究所内
- (72)発明者 木ノ内 伸一
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社材料デバイス研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第2区分
【発行日】平成13年4月6日(2001.4.6)

【公開番号】特開平7-94426
【公開日】平成7年4月7日(1995.4.7)
【年通号数】公開特許公報7-945
【出願番号】特願平5-238315
【国際特許分類第7版】

H01L 21/205
C23C 16/50
H01L 21/31

【F I】

H01L 21/205
C23C 16/50
H01L 21/31

B

【手続補正書】

【提出日】平成11年12月10日(1999.12.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】CVD装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体原料を入れる原料容器と、この原料容器からの該液体原料を取り出す液体原料供給器と、この液体原料供給器からの該液体原料を希釈ガスを用いて気化させる気化器とを備え、該液体原料を気化させた気化ガスを反応室に供給して被処理基板上に成膜するCVD装置において、上記液体原料供給器から送られる該液体原料をノズルによって上記気化器に供給し、上記ノズルの外周に上記希釈ガスの流路を設け、該流路の絞り部に上記ノズルの先端を位置させることによって、上記ノズルから供給される該液体原料を微粒化して上記気化器内に噴出して気化させることを特徴とするCVD装置。

【請求項2】 液体原料供給器から気化器へ供給する配管と原料容器とをつなぐ、開閉弁を備えたバイパス管路を設けたことを特徴とする請求項1記載のCVD装置。

【請求項3】 減圧されたリターンタンクを備え、液体原料供給器から気化器へ供給する配管と上記リターンタンクとを、開閉弁を備えた排出管でつないだことを特徴とする請求項1記載のCVD装置。

【請求項4】 複数種の液体原料を個別に収納する複数の原料容器を備えたことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のCVD装置。

【請求項5】 液体原料を構成する溶液を気化器へ噴出

する噴出口およびその周辺配管を、成膜後に、溶媒供給管および溶媒タンクによって溶媒を供給して洗浄し、その後、上記溶媒を廃棄する手段を備えたことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のCVD装置。

【請求項6】 気化器へ供給する希釈ガス流路に、液体原料を構成する溶液の溶媒蒸気を供給する手段を備えたことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のCVD装置。

【請求項7】 気化器と反応室とをそれぞれの内部空間が直接連通する連続構成としたことを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載のCVD装置。

【請求項8】 原料容器または該原料容器から気化器への配管、または気化された原料ガスの流路に、発光素子と光検出器とを有する原料性状分析手段を備えたことを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載のCVD装置。

【請求項9】 原料容器内の液体原料を液体原料供給器により取り出し、希釈ガスの流路が外周に設けられ該流路の絞り部にその先端が位置したノズルを介して上記液体原料を気化器に供給し、上記希釈ガスにより該液体原料を上記気化器内に微粒化して噴出させて気化し、該気化された気化ガスを反応室に供給して被処理基板上に成膜することを特徴とするCVD膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、化学気相堆積 Chemical Vapor Deposition (以下、CVDと称す)法によって各種の薄膜を形成するCVD装置に関し、特に液体原料用CVD装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの高密度集積化は

急速に進んでおり、半導体メモリー、例えばダイナミックランダムアクセスメモリー（以下、DRAMと称す）については、デバイスの高速化、低消費電力化、および低コスト化等の目的のため、3年間でビット数が4倍という急激なペースで、集積度が向上している。しかしながら、DRAMの構成要素であるキャパシタは、集積度が向上しても一定の容量を保持しなければならないため、キャパシタ材料の膜厚を薄くする必要がある。そのため、従来主に用いられていたシリコン酸化膜（SiO₂膜）では薄膜化の限界が生じ、それに代わる誘電率の高いキャパシタ材料が求められるようになった。

【0003】このようなキャパシタ材料に要求される性能としては、高誘電率を有する薄膜であること、及びリーク電流が小さいことが最も重要である。一般的にSiO₂換算膜厚で1nm以下、及び、1.65V印加時のリーク電流密度で 10^{-8} A/cm^2 オーダ以下が望ましいとされている。このような観点から、酸化タンタル、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛（PLZT）、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の酸化物系誘電体膜が各種成膜法を用いて検討されている。

【0004】一般に、段差のあるDRAMのキャパシタ用電極上に薄膜として誘電体膜を形成するには、複雑な形状の物体への付き周り性が良好なCVD法を用いるのが、プロセス上有利である。しかし、高誘電率を有しリーク電流の小さい上記酸化物系誘電体膜を成膜する際のCVD原料として多用されているβ-ジケトン系のジバロイルメタン（DPM）化合物の加熱による気化特性は良好でないという問題があった。

【0005】このため、最近、特願平4-252836号「酸化物系誘電体薄膜用CVD原料」に示すように、従来の固体原料であるβ-ジケトン系のDPM化合物等の有機金属化合物をテトラヒドロフラン（THF）という有機溶剤に溶解して溶液化することによって、気化性を飛躍的に向上させたCVD原料が開発された。

【0006】図9は従来の最も一般的な液体原料用CVD装置の構造の概略を示す模式図である。このような装置の詳細は、例えば化学工学編、CVDハンドブック226、227頁（1991年、朝倉書店発行）などに記載されている。図において、1はアルゴンなど希釈ガスを供給する希釈ガス管、2は希釈ガス供給器、3は原料容器兼気化器となるバブラー、4はバブラー3を加熱するヒータ、5は原料ガス輸送管、6は反応室、7は加熱機構、8はシリコンウエハ等の被処理基板（以下、基板と称す）、9は反応ガス輸送管である。

【0007】次に動作について説明する。ヒータ4により液体原料の入ったバブラー3が所定温度に加熱され、希釈ガス供給器2により希釈ガスが液体原料中へ供給されると、バブラー3内の液体原料中でバブリングすることにより、液体原料の一部が気化し、所定温度における

飽和蒸気圧に相当する原料ガスが希釈ガスとともに、原料ガス輸送管5を通じて反応室6へ供給される。反応室6へ供給された原料ガスは、予め加熱された基板8表面近傍で、反応ガス輸送管9から反応室6に供給された酸素等の酸化材と反応することによって、基板8上に薄膜を堆積する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の液体原料用CVD装置は、上記のように構成されているため、近年開発された有機金属化合物を溶液化したCVD原料を用いた場合、固体原料を有機溶剤THFにより溶液化した原料であるため、バブラー3において、加熱およびバブリングにより起こる原料の気化は、有機溶剤の気化が主体となる。このため、溶液原料の濃度が経時的に増大してしまい、気化状態もそれに伴って変化するために、形成される薄膜の組成ずれ等の不均質性が増し、キャパシタ用の誘電体膜としてはリーク電流が増大するものであった。また、成膜中における溶液原料の経時変化によって、バブラー3内の壁面および原料ガス輸送管5内壁に、粉状の析出物が生成したり、詰まりを生じたりするという問題点があった。

【0009】このように問題となる現象は、上記のようなCVD原料の場合だけでなく、蒸気圧の異なる2種以上の材料からなる液体原料である場合にも同様に生じる。また、単一の液体原料であっても、バブラー3内で長時間加熱、保温されることになるため、液体原料ガスが次第に分解したり変質したりするという問題点があった。

【0010】この発明は、上記のような問題点を解消するためになされたものであって、液体原料の気化および成膜中における、液体原料の溶液濃度の変化、およびその他の変質や劣化を防止して、原料容器内や配管内の粒子析出や詰まりを防止するとともに、組成ずれの無い、均一で良質な薄膜が形成できる液体原料用CVD装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明の請求項1に係るCVD装置は、液体原料を入れる原料容器と、この原料容器からの該液体原料を取り出す液体原料供給器と、この液体原料供給器からの該液体原料を希釈ガスを用いて気化させる気化器とを備え、該液体原料を気化させた気化ガスを反応室に供給して被処理基板上に成膜するものであって、上記液体原料供給器から送られる該液体原料をノズルによって上記気化器に供給し、上記ノズルの外周に上記希釈ガスの流路を設け、該流路の絞り部に上記ノズルの先端を位置させることによって、上記ノズルから供給される該液体原料を微粒化して上記気化器内に噴出して気化させるものである。

【0012】この発明の請求項2に係るCVD装置は、液体原料を供給器から気化器へ供給する配管と原料容器

とをつなぐ、開閉弁を備えたバイパス管路を設けたものである。

【0013】この発明の請求項3に係るCVD装置は、減圧されたリターンタンクを備え、液体原料供給器から気化器へ供給する配管と上記リターンタンクとを、開閉弁を備えた排出管でつないだものである。

【0014】この発明の請求項4に係るCVD装置は、複数種の液体原料を個別に収納する複数の原料容器を備えたものである。

【0015】この発明の請求項5に係るCVD装置は、液体原料を構成する溶液を気化器へ噴出する噴出口、およびその周辺配管を、成膜後に、溶媒供給管および溶媒タンクによって溶媒を供給して洗浄し、その後、上記溶媒を廃棄する手段を備えたものである。

【0016】この発明の請求項6に係るCVD装置は、気化器へ供給する希釈ガス流路に、液体原料を構成する溶液の溶媒蒸気を供給する手段を備えたものである。

【0017】この発明の請求項7に係るCVD装置は、気化器と反応室とをそれぞれ内部空間が直接連通する連続構成としたものである。

【0018】この発明の請求項8に係るCVD装置は、原料容器または該原料容器から気化器への配管、または気化された原料ガスの流路に、発光素子と光検出器とを有する原料性状分析手段を備えたものである。

【0019】この発明の請求項9に係るCVD膜の形成方法は、原料容器内の液体原料を液体原料供給器により取り出し、希釈ガスの流路が外周に設けられ該流路の絞り部にその先端が位置したノズルを介して上記液体原料を気化器に供給し、上記希釈ガスにより該液体原料を上記気化器内に微粒化して噴出させて気化し、該気化された気化ガスを反応室に供給して被処理基板上に成膜するものである。

【0020】

【作用】この発明におけるCVD装置は、原料容器と気化器とを別構成とし、液体原料供給器により必要な量だけ液体状態で気化器へ供給され、そこで気化する。このため原料容器内で気化させてガス状態で供給していた従来の装置のように、液体原料が変質したり劣化したりすることが無く、濃度も一定に保たれる。このため、原料容器内や配管系における粒子析出や詰まりが防止され、組成ずれの無い均一で良質な薄膜が形成できる。また液体原料を気化器へ供給する際、希釈ガスを用いて、微粒化して噴出させるため、霧状になった液体原料は加熱され気化器内で容易に気化されるとともに希釈ガスとも混合される。このように、気化残渣の少ない効率の良い気化が気化器内で可能となる。また、液体原料をノズルによって気化器へ供給し、ノズルの外周に希釈ガスの流路を設け、該流路の絞り部にノズルの先端を位置させる。すなわち供給される希釈ガスの流速が最大となる上記絞り部で、希釈ガスに囲まれる状態でノズルの先端から液

体原料が供給される。このため液体原料は周囲の希釈ガスにより、効率よく微粒化されて気化器内に噴出する。

【0021】また、液体原料供給器から気化器へ供給する配管と原料容器とをつなぐ、開閉弁を備えたバイパス管路を設ける。これにより成膜後に、気化器への噴出口およびその周辺配管に残った液体原料は原料容器に戻るため、噴出口や細管内で固化したり詰まりを生じることはない。

【0022】また、減圧されたリターンタンクを備え、戻り原料を原料容器ではなく排出管によりリターンタンクに戻すようにしたため、戻り原料に変質がある場合でも原料容器内の液体原料に影響を与えない。

【0023】また、複数種の液体原料を個別に収納する複数の原料容器を備えたことにより、蒸気圧の異なる複数種の液体から成る混合原料であっても、それぞれ違う原料容器から別々に供給量を制御して供給することができ、原料容器内の液体原料の変質もなく、制御性良く均一な薄膜が形成できる。

【0024】また、成膜後に溶媒を供給して気化器への噴出およびその周辺配管を洗浄し、その後溶媒を廃棄する手段を備えたことによって、残留した液体原料は溶媒によって押し流され、上記噴出口や周辺配管で固化したり詰まりを生じさせない。

【0025】また、希釈ガス流に溶媒蒸気を付加させることによって、気化器への噴出口付近に付着した気化残渣等を溶媒蒸気で溶かして、析出固化するのを防止する。

【0026】また、気化器と反応室とをそれぞれの内部空間が連通する連続構成にすると、気化器と反応室とをつなぐ配管やその加熱ヒータ等が省略でき装置が簡略化できる。

【0027】また、発光素子と光検出器とを有する原料性状分析手段により、液体原料や気化された原料ガスの変質の有無や、濃度変化を確認しながら成膜が行える。

【0028】またこの発明によるCVD膜の形成方法は、原料容器内の液体原料を液体原料供給器により取り出し、希釈ガスの流路が外周に設けられ該流路の絞り部にその先端が位置したノズルを介して上記液体原料を気化器に供給し、上記希釈ガスにより該液体原料を気化器内に微粒化して噴出させて気化し、該気化された気化ガスを反応室に供給して被処理基板上に成膜するものである。このため、原料容器内や配管系における粒子析出や詰まりが防止され、組成ずれの無い均一で良質な薄膜が形成できる。また液体原料を気化器へ供給する際、希釈ガスを用いて、微粒化して噴出させるため、霧状になった液体原料は加熱され気化器内で容易に気化されるとともに希釈ガスとも混合される。このように、気化残渣の少ない効率の良い気化が気化器内で可能となる。また、液体原料をノズルによって気化器へ供給し、ノズルの外周に希釈ガスの流路を設け、該流路の絞り部にノズルの

先端を位置させる。すなわち供給される希釈ガスの流速が最大となる上記絞り部で、希釈ガスに囲まれる状態でノズルの先端から液体原料が供給される。このため液体原料は周囲の希釈ガスにより、効率よく微粒化されて気化器内に噴出する。

【0029】

【実施例】実施例1. 次にこの発明による一実施例を図について説明する。なお、従来の技術と重複する箇所は適宜その説明を省略する。図1は、この発明の実施例1によるCVD装置の構造の概略を示す模式図である。図において、1、2、6～9は従来のものと同じもの、10は原料容器、11は計量ポンプやマスフローコントローラ等からなる液体原料供給器、12は供給された液体原料を微粒化するための、先端部が斜めにカットされたノズル、13は原料容器10に圧送ガスを送る圧送ガス管、14は液体原料をその中で気化する気化器である。15は気化器14内の気化空間、16は温度検出センサー（図示せず）の出力により気化器14を一定温度に加熱する加熱ヒータ、17はノズル12の外周に設けられ、希釈ガス供給器2から供給された希釈ガスを気化器14内の気化空間15に導入する希釈ガスの流路としてのテーパ状細管で、希釈ガスの流速が最大となる絞り部17aに気化器14への噴出口となるノズル12の先端が位置するように構成される。18は、ノズル12とはほぼ垂直方向に配置され、気化された原料ガスを反応室6に輸送する原料ガス輸送管、19は原料ガス輸送管18を所定温度に保温する保温用ヒータ、20は気化器14の気化空間15から原料ガス輸送管18へ通じる原料ガスの出口に設置された金属メッシュ等のフィルターである。

【0030】次に動作について説明する。加熱ヒータ16により気化器14を200℃程度の所定温度に加熱した後、希釈ガス供給器2から所定量の希釈ガスを、テーパ状細管17を通じて気化器14の気化空間15に供給する。原料容器10には圧送ガス管13を通じて加熱のため圧送ガスを供給し、液体原料は、液体原料供給器11により一定速度でノズル12に送られる。ノズル12の先端は、気化空間15への入口となるテーパ状細管17の絞り部17aに位置し、その部分で希釈ガスの流速が最大となる。このため供給された液体原料は、ノズル12の先端で周囲の高速希釈ガス流によって微粒化して噴出され、加熱された気化器14の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。気化時の液体原料の表面を希釈ガスが高速で流れるため、掃気効果により気化と混合（気化ガスと希釈ガス）は加速される。なお、ノズル12の先端は斜めにカットされており、液体原料はノズル12先端のエッジ部で効率よく微粒化される。また、ノズル12と原料ガス輸送管18とは垂直方向に配置されているため、ノズル12で微粒化された液体原料は気化器13の内壁に衝突し易いものである。

【0031】次に、気化ガスと希釈ガスとは、フィルター20を介して原料ガス輸送管18に送られ、その中で更に混合が促進されて反応室6に導入され、CVD反応により基板8表面に薄膜を形成する。ところで、気化空間15で十分気化しなかった液体原料の微粒子や固化した粒子は、フィルター20で再蒸発したりトラップされたりするため、液状や粒子状の成分が反応室6へ搬送されることはない。また、フィルター20は脱着容易に構成し、詰まった場合には速やかに取り替え、清掃を可能にしておく。更に、原料ガス輸送管18は、保温用ヒータ19により保温され、気化ガスの再凝縮が防止される。

【0032】次に、成膜作業が終了した後、希釈ガスを流通したまま加熱ヒータ16を停止して気化器14を十分冷却し、その後希釈ガスの供給を停止する。これによりノズル12内にわずかに残存する液体原料の固化、変質を防止することができる。またノズル12等の配管内部がフッ素樹脂処理等、表面処理が施されていると、液体原料の原料容器10への戻りがスムーズに行える。さらに、気化器14の温度分布を均一にするために、器壁をアルミニウム等の熱伝導率の大きな金属材料で構成し、内壁をアルミナ処理やガラスコートしたり、石英管をはめ込む等して不活性化しておくとも良い。

【0033】以上詳細に説明したように、上記実施例による液体原料用CVD装置では、原料容器10と気化器14とを別に構成し、液体原料を成膜に必要な量だけ加熱せずに液体状態で気化器14に供給し、微粒化して、加熱された気化器14内の壁面で瞬時に気化させるものである。このため原料容器10内の液体原料は変質したり劣化することなく、濃度も一定に保たれるため、原料容器10内や配管系における粒子析出や詰まりが防止され、組成ずれのない均一で良質な薄膜を形成することができる。このような効果は、特に液体原料が、固体材料を有機溶剤で溶かした溶液である場合に顕著に表れる。また、液体原料を気化器14に供給するノズル12の外周に希釈ガスの流路となるテーパ状細管17を設け、その絞り部17aにノズル12の先端を配設するようにしたため、ノズル12先端から供給される液体原料は、周囲の希釈ガス流により微粒化して噴出されて、気化器14内で効率良く気化され、気化残渣も少ない。

【0034】なお、上記実施例では、気化器14を加熱した後希釈ガスを流通させたが、加熱開始時にも希釈ガスを流通させてノズル12の温度上昇を抑制することによって、ノズル12内に残存している液体原料の固化や変質を一層防止することができる。

【0035】また、上記実施例では、ノズル12から供給される液体原料は、周囲の高速希釈ガス流により微粒化して噴出し、気化器14の壁面で気化したが、ノズル12の径を十分に細くすれば、液体原料はノズル12先端でより細かい微粒子となり、気化器14壁面に衝突す

る前に気化空間15で瞬時に気化する。また、希釈ガス流を比較的低速で供給すると、ノズル12先端から噴出される液体原料は比較的大きな液滴状となるが、希釈ガス流の掃気効果により速やかに気化するものである。

【0036】実施例2. 次に、この発明の実施例2によるCVD装置について、図2を用いて説明する。これは、原料容器10とノズル12をつなぐ配管に、開閉弁としての開閉バルブ22aを備えたバイパス管路21aを設けたものである。開閉バルブ22aは外部の電気信号によって駆動され、成膜時には開閉バルブ22aを閉止して、原料容器10内の液体原料を液体原料供給器11により供給し、成膜が終了すると、液体原料供給器11を停止すると共に開閉バルブ22aを開放する。これにより、ノズル12内の液体原料はバイパス管路21aを通じて原料容器10に戻るため、ノズル12の細管内や先端で加熱されたり、固化して詰まりを生じることはない。複数枚の基板を連続して処理する場合には、液体原料の上記供給動作を繰り返し行う。また、バイパス管路21aの配管内部にフッ素樹脂処理等の表面処理を施すと、液体原料の原料容器への戻りをスムーズに行える。

【0037】実施例3. 上記実施例2では、液体原料をバイパス管路21aを介して原料容器10に戻すようにしたが、戻り原料を別のタンクに戻す場合について、図3を用いて説明する。図3に示すこの発明の実施例3によるCVD装置では、真空ポンプ等の減圧装置24により予め減圧されたリターンタンク23とノズル12とを、開閉弁としての開閉バルブ22bを備えた排出管21bによりつないで構成される。成膜が終了すると、液体原料供給器11を停止すると共に、液体原料供給器11および減圧装置24側のバルブ25、26を閉止して、排出管21b側のバルブ22bを開放する。これによりノズル12内の液体原料は、減圧されたリターンタンク23に吸収される。これにより上記実施例2と同様の効果を得るとともに、戻り原料に何らかの変質がある場合でも、原料容器10内の液体原料に影響することなく次の成膜工程が行える。

【0038】実施例4. 次に、この発明の実施例4によるCVD装置について、図4を用いて説明する。図に示すように、それぞれ別々の液体原料供給器11a、11bを持つ二つの原料容器10a、10bから二種類の液体原料がノズル12を介して気化器14に供給され気化する。このため蒸気圧の異なる二種の液体原料であっても、それぞれ供給量を別々に制御できるため、均一性の良い膜が形成できる。なお、ノズル12に接続される原料容器10は、三個以上でも、もちろん良いものである。

【0039】実施例5. 次に、この発明の実施例5によるCVD装置について、図5を用いて説明する。図において、27はノズル12のホルダー（以下、ノズルホル

ダーと称す）、28は気化器14からの熱を遮断する断熱材で、気化器14からノズル12への熱伝導を小さくしてノズル12の加熱を防止する。さらに、ノズル12へは溶媒タンク29がバルブを備えた溶媒供給器30で接続され、この溶媒タンク29は原料容器10と同様に、圧送ガス管13が接続されて加圧される。

【0040】このようなCVD装置を使用し、原料容器10内には $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ をTHFに溶かした溶液原料、溶媒タンク29内には、その溶媒であるTHFをそれぞれ収納し、希釈ガスとして N_2 ガスを用いて SrTiO_3 膜を形成する場合について以下に示す。通常の成膜時には、溶媒タンク29側のバルブは閉止され、溶液原料は、原料容器10から液体原料供給器11を経て、ノズル12から気化器14へ供給される。この時溶液原料は、ノズル12の周囲の N_2 ガス流により微粒化され気化器14内で気化する。

【0041】成膜が終了すると、液体原料供給器11を停止した後、溶媒供給管30のバルブを開放して溶媒タンク29内のTHFをノズル12へ供給する。このように成膜後に溶媒を流通させることにより、長時間放置すると変質、固化し、ノズル12の詰まりを発生させる危険性のある原料溶液をノズル12から押し流し、さらに気化器14内も洗い流し、気化残渣や析出物を除去することができる。供給された溶媒は洗い流した不純物等と共に分岐された原料ガス輸送管18等から外部へ廃棄され、反応室を汚染しない様配慮されたものである。この後溶媒供給管30の管路のバルブを閉止してCVD装置を停止させる。

【0042】実施例6. 次に、この発明の実施例6によるCVD装置について、図6を用いて説明する。図に示す様に、希釈ガス供給器2からノズル12に接続する希釈ガスの流路に、溶媒蒸気を付加するためのバブラー31を設ける。また、ノズル12の先端開口部にはフッ素樹脂処理が施されているものとする。

【0043】例えば、 SrTiO_3 膜を形成するために、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ をTHFで溶かした溶液原料および N_2 希釈ガスを用いる。溶液原料はノズル12先端で微粒化されて噴出するが、ノズル12の先端開口部にはフッ素樹脂処理が施されているため、溶液との表面張力が低下して、溶液原料のノズル12開口部周辺へのしみ出しが抑制される。さらに、バブラー31によりバブラー内部のTHFがTHF蒸気となり N_2 希釈ガスに付加されるので、ノズル12開口部周辺に付着した $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ がTHF蒸気に溶けて、析出固化するのが防止される。

【0044】実施例7. 次に、この発明の実施例7によるCVD装置について、図7を用いて説明する。図に示すように気化器14と反応室6とがそれぞれの内部空間が直接連通する連続構成とされているため、気化器14から反応室6への原料ガス輸送管18が不要で、原料ガ

ス輸送管18の温度制御の必要もなくなり装置が簡略化できるとともに、配管内での液体原料固化物の付着等の問題もなくなる。

【0045】実施例8. 次に、この発明の実施例8によるCVD装置について、図8を用いて説明する。図に示す様に、発光素子としての赤外光（IR）等の光源32および分光器等の光検出器33を備えた原料性状分析手段としての液体セル34がノズル12と液体原料供給器11との間の配管部に設けられたものである。

【0046】成膜時、液体セル34を通過する液体原料をIR光源32と光検出器33により赤外吸収分光が行われ、その吸収スペクトルの形状および吸収量から液体原料の変質の有無や溶液濃度を確認しながら均質な成膜を行える。なお、液体セル34を配管部に設置することに限るものではなく、例えば原料容器10に窓を設ける等、同様な構成がとれる箇所に設置するか、あるいは、気化ガス流路にガスセルを設置して分析手段としても同一効果がある。

【0047】また、原料性状分析手段は赤外吸収分光による方法に限るものではなく、原料や異物に特有な光吸収や蛍光を利用できる。更に、溶液や気化ガス中に気泡や固体粒子が混入する場合には、光軸に垂直な方向から光の散乱を計測することにより、これらの気泡や固定粒子を検出することができる。

【0048】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、CVD装置において原料容器と気化器とを別構成にし、液体原料を必要な量だけ液体状態で気化器へ供給し、そこで希釈ガスにより微粒化して噴出させて気化する。これにより、液体原料が変質したり劣化することが無く、濃度も一定に保たれるため、原料容器内や配管系における粒子析出や詰まりが防止され、組成ずれの無い均一で良質な薄膜が形成できる。また、液体原料をノズルによって気化器へ供給し、ノズルの外周に希釈ガスの流路を設け、該流路の絞り部にノズルの先端を位置させたため、液体原料は周囲の希釈ガス流により、効率良く微粒化して気化器内に噴出され、気化残渣の少ない良好な気化が行える。

【0049】また、バイパス管を備えて残留した液体原料を戻すようにしたため、気化器への噴出口や配管内での原料の固化や詰まりを防止する。

【0050】さらに、液体原料をリターンタンクに戻すようにしたため、戻り原料に変質を生じて原料容器内の液体原料に影響を与えない。

【0051】また、複数の原料容器から液体原料を供給できるようにしたので、液体原料が、蒸気圧の異なる複数種の液体から成るものであっても、均一で良質な薄膜が形成できる。

【0052】また、成膜後に溶媒を供給して気化器への噴出口および周辺配管を洗浄するようにしたので、残留

した液体原料は溶媒に流され、固化や詰まりを防止する。

【0053】また、希釈ガス流に溶媒蒸気を付加するようにしたので、気化器への噴出口付近に付着した気化残渣を溶かして析出固化するのを防止する。

【0054】また、気化器と反応室を連続構成としたので、装置を簡略化できる。

【0055】また、原料性状分析手段を設けたので原料の変質の有無や濃度変化等を確認しながら制御性の良好な成膜が行える。

【0056】またCVD膜の形成方法において、外周に希釈ガスの流路が設けられ、該流路の絞り部にその先端が位置したノズルによって、液体原料を気化器へ供給したため、液体原料は周囲の希釈ガス流により、効率良く微粒化して気化器内に噴出され、気化残渣の少ない良好な気化が行える。これにより、液体原料が変質したり劣化することが無く、濃度も一定に保たれるため、原料容器内や配管系における粒子析出や詰まりが防止され、組成ずれの無い均一で良質な薄膜が形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施例1によるCVD装置の構造を示す模式図である。

【図2】 この発明の実施例2によるCVD装置の構造を示す模式図である。

【図3】 この発明の実施例3によるCVD装置の構造を示す模式図である。

【図4】 この発明の実施例4によるCVD装置の構造を示す断面図である。

【図5】 この発明の実施例5によるCVD装置の構造を示す断面図である。

【図6】 この発明の実施例6によるCVD装置の構造を示す断面図である。

【図7】 この発明の実施例7によるCVD装置の構造を示す断面図である。

【図8】 この発明の実施例8によるCVD装置の構造を示す断面図である。

【図9】 従来のCVD装置の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

6 反応室、8 被処理基板、10, 10a, 10b 原料容器、11, 11a, 11b 液体原料供給器、12 ノズル、14 気化器、17 希釈ガス流路としてのテーパ状細管、17a 絞り部、18 原料ガスの流路としての原料ガス輸送管、21a バイパス管路、21b 排出管、22a, 22b 開閉弁としてのバルブ、23 リターンタンク、29 溶媒タンク、30 溶媒供給管、31 溶媒蒸気を供給するバブラー、32 発光素子としてのIR光源、33 光検出器、34 原料性状分析手段となる液体セル。